

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09157679 A**

(43) Date of publication of application: **17.06.97**

(51) Int. Cl.

C10M169/02
///(C10M169/02 , C10M101:02 ,
C10M105:02 , C10M115:08 , C10M125:10
)
C10N 10:04
C10N 30:06
C10N 30:08
C10N 50:10

(21) Application number: **07339896**

(22) Date of filing: **05.12.95**

(71) Applicant: **COSMO SOGO**
KENKYUSHO:KKCOSMO OIL CO
LTD

(72) Inventor: **ASAKAWA AKIRA**

(54) GREASE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grease composition good in low-temperature performance, improved in shear stability involving microvibration and fretting resistance, thus suitable for lubricating use in precision equipment transportation or operation, comprising a base oil, a specific thickener and a calcium compound.

SOLUTION: This grease composition comprises (A) a

base oil containing mineral oil or synthetic oil [e.g. 5-60mm²/s (esp. 10-40mm²/s) in dynamic viscosity at 40°C], (B) e.g. 5-20wt.% of a thickener prepared by reaction between (B₁) an amine, i.e., alicyclic amine (e.g. cyclohexylamine), aromatic amine (e.g. p-toluidine, benzylamine) or aliphatic amine (e.g. octylamine, laurylamine) and (B₂) a diisocyanate such as diphenylmethane-4-4'-diisocyanate, and (C) e.g. 0.1-20wt.% of a calcium compound such as calcium carbonate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

© WPI / Thomson

- AN - 1997-369797 [34]
- TI - Grease composition with low temperature performance - comprises thickener produced by reacting base oil with amine, and calcium compound, for use in e.g. improving friction abrasion
- AB - The grease composition comprises a thickener and a calcium compound. The thickener is obtained by reacting a base oil containing at least one compound selected from mineral oil or synthetic oil and at least one compound selected from alicyclic amine, aromatic amine, and aliphatic amine with diisocyanate.
- USE :
Used to improve friction abrasion, including fretting abrasion or fretting corrosion caused by micro-shear by metal contact in transporting or operating machines.
- ADVANTAGE :
The grease composition has low temperature performance, good shearing stability caused by micro-vibration, and improved fretting resistance.
- IW - GREASE COMPOSITION LOW TEMPERATURE PERFORMANCE COMPRISE THICKEN PRODUCE
REACT BASE OIL AMINE CALCIUM COMPOUND IMPROVE FRICTION ABRASION
- PN - JP9157679 A 19970617 DW199734
- IC - C10M169/02; C10N10/04; C10N30/06; C10N30/08; C10N50/10
C10M101/02; C10M105/02; C10M115/08; C10M125/10
- ICAI - C10M169/02
- ICAN - C10N10/04; C10N30/06; C10N30/08; C10N50/10
- ICCI - C10M169/00
- MC - E10-A10B E10-A14B E10-B04 H07-C
- DC - E19 H07
- PA - (MAZN) COSMO OIL CO LTD
(COSM-N) COSMO SOGO KENKYUSHO KK
- IN - ASAKAWA A
- AP - JP19950339896 19951205
- PR - JP19950339896 19951205

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157679

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/02			C 1 0 M 169/02	
// (C 1 0 M 169/02				
101: 02				
105: 02				
115: 08				
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-339896

(22) 出願日 平成7年(1995)12月5日

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 浅川 明

埼玉県幸手市楢現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 折口 信五

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 機器の運送上および運転上において金属接触の微せん断による摩擦摩耗（フレッチング摩耗またはフレッチングコロジョン）を改善したグリース組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 鉱油または合成油から選ばれる1種以上を含む基油と (b) 脂環式アミン、芳香族アミンおよび脂肪族アミンから選ばれる1種以上をジイソシアネートと反応させてなる増潤剤、および (c) カルシウム化合物を含有させる。

(2)

特開平9-157679

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 鉱油または合成油から選ばれる1種以上を含む基油と(b) 脂環式アミン、芳香族アミンおよび脂肪族アミンから選ばれる1種以上をジイソシアネートと反応させてなる増潤剤、および(c) カルシウム化合物からなることを特徴とするグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機器の運送上および運転上において金属接触の微せん断による摩擦摩耗（フレッチング摩耗またはフレッチングコロシジョン）を改善したグリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近代において各種機器の精密化、運転条件の変化や運送等に伴い、潤滑に使用するグリース組成物は、耐摩耗性、耐低温性および運転寿命が長いこと等の性能が要求され、総合的にバランスのとれたものが要求されてきているが、従来は、要求性能に対して基油の選択や摩耗防止添加剤の選択等で部分的な改良で対応してきているにすぎない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来のグリースには、上記の全ての要求に対応できるものはない。一般的に、耐摩耗性を向上させるために、基油粘度を上げると低温性能が悪く、また極圧性向上のための添加剤や増粘剤によっては、微振動を伴う剪断安定性が悪く、機器等の運送上や運転時にフレッチング摩耗またはフレッチングコロシジョンが生じ、満足できる性能のものはなかった。なお、これまで、特開昭61-155496号公報（以下、「先願公報」という）において、比較例として、ジイソシアネートに、シクロヘキシルアミンとステアシルアミンとを反応させて得られるウレアグリースが挙げられて、公知となっている。しかし、この公知のグリースにおいては、熱安定性が悪いのみならず、耐フレッチング性も満足し得るものではなかった。

【0004】また、先願公報において、実施例として、極性基を有する合成油であるペンタエリスリトールエステルに溶解させたジイソシアネートと、p-オードシルアニンとステアシルアミンとを反応させて得られるウレ

2

な係れた特性を有するグリースを提供するべく種々検討した結果、鉱油または合成油を含む基油に、脂環式アミン、芳香族アミンおよび脂肪族アミンから選ばれる1種以上をジイソシアネートと反応させてなる増潤剤、およびカルシウム化合物を添加することにより得られるグリース組成物が、上記した公知の両グリースに見られる欠点がなく、低温性能も向上し、さらには耐フレッチング性が改善されたグリースであることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 【0006】すなわち本発明のグリース組成物は、

(a) 鉱油または合成油から選ばれる1種以上を含む基油と(b) 脂環式アミン、芳香族アミンおよび脂肪族アミンから選ばれる1種以上をジイソシアネートと反応させてなる増潤剤（ウレアグリース組成物）、および(c) カルシウム化合物からなることを特徴とするグリース組成物である。本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】本発明においては、(a) 成分として、鉱油または合成油から選ばれる1種以上を含む基油を使用する。鉱油系潤滑油基油としては、例えば潤滑油留分を溶剤精製、水素化精製など適宜組み合わせで精製したもの等が挙げられる。合成系潤滑油基油としては、例えば炭素数2~14の α -オレフィンの重合体である α -オレフィンオリゴマー、2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルセバケートを始めとするセバケート、アゼレート、アジケートなどの炭素数4~12のジアルキルジエステル類、1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと炭素数3~12の一塩基酸から得られるエステルを始めとするポリオール類、炭素数9~40のアルキル基を有するアルキルベンゼン類、ブチルアルコールをプロピレンオキッドと縮合させることにより得られるポリグリコールなどのポリグリコール類、約2~5個のエーテル連鎖及び約3~6個のフェニル基を有するポリフェニルエーテルなどのフェニルエーテル類、カルボン酸エステル（例えば、セバシン酸、アゼライン酸、フマル酸等のカルボン酸をペンタエリスリトール等のアルコールでエステル化して得られるもの）、アルキレンオキサイドの重合体、アルキレンジフェニルエーテル、ポリオールエステルなどが挙げられる。さらに、合成潤滑油機油としては、その他に例えばシロキサンオイル、シリケートオイルなどのシリコ

(3)

特開平9-157679

3

4

ンジイソシアネート、ヘキシルジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが使用でき、好ましくはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートが使用できる。これらのジイソシアネートは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0009】脂環式アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミンなどが使用できる。芳香族アミンとしては、例えばアルキル基の炭素数が1~12、好ましくは1~8、さらに好ましくは1~2のモノアミンが適しており、具体的には、パラトルイジン、ベンジルアミンなどが好適に使用できる。脂肪族アミンとしては、例えば炭素数5~12、好ましくは6~12、さらに好ましくは7~9のモノアミンが適しており、具体的には、オクチルアミン、ラウリルアミンなどが使用できる。炭素数が5未満であると、潤滑特性が不良となる傾向があり、12より多いと耐熱性と剪断安定性に劣る傾向がある。

【0010】上記のアミンは、脂環式アミン、芳香族アミン、脂肪族アミンを単独で1種以上、また、2種のアミンをそれぞれ1種以上を組み合わせて、あるいは、3種のアミンをそれぞれ1種以上を組み合わせて使用することができるが、好ましくは、脂環式アミンと芳香族アミンのうちの1種以上と、脂肪族アミンの1種以上との組合せが良い。この組み合わせの比率としては、脂環式アミンと芳香族アミンのうちの1種以上を1モルに対して、脂肪族アミンの1種以上を0.5~8モル、好ましくは0.7~6モル、さらに好ましくは0.9~1.1モルである。ジイソシアネートと上記の組合せにおけるアミンとを反応させる際の混合比率は、ジイソシアネート基1当量に対してアミノ基を2当量の割合にすることが適している。

【0011】前記ジイソシアネートと前記アミンとの反応条件は、イソシアネート基とアミノ基が反応する条件であれば特に制限ないが、反応温度が通常30~100℃、好ましくは50~70℃にすればよく、反応時間は通常10~120分、好ましくは30~60分にすればよい。なお、ジイソシアネートとアミンとの反応においては、ジイソシアネートを溶媒で溶解させた後、アミンと混合して反応させることが好ましい。ジイソシアネー

媒に溶解させてアミン溶液として使用する。アミン溶液の溶媒としては、上記の鉱油または上記の合成油など種々の基油が使用できるが、好ましくは、エステル油、ポリアルファオレフィン油、シリコン油、エーテル油、グリコール油、フルオロエーテル油、オレフィンオリゴマーなどの合成油で、40℃の動粘度が5~45 mm²/s 程度のものが好ましい。これらの基油も、単独であるいは2種以上を混合して使用することができ、この場合のこれらの基油の使用量は、質量比で、上記の組合せにおけるアミン1に対し0.5~20、好ましくは1~15、さらに好ましくは7~12である。

【0013】なお、本発明のグリース組成物における基油は、一般には、上記のように、ジイソシアネートおよび上記の組合せにおけるアミンそれぞれの溶媒として使用する。したがって、ジイソシアネートの溶液と上記の組合せにおけるアミン溶液との反応が終了した後に、基油の残分（ジイソシアネート及びアミンの溶媒として使用した分では足りない分の量）を加えるような使用の仕方をしてよい。上記のジイソシアネートと上記の組合せにおけるアミンとは、これらの溶媒として使用した基油中で、ゆるやかに反応が進行して、ウレア系の増稠剤を生成する。本発明のグリース組成物における（b）成分の増稠剤の配合割合は、5~20質量%、好ましくは10~16質量%にすることが望ましい。

【0014】本発明で使用する（c）成分のカルシウム化合物は、例えば炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、磷酸カルシウムなどが挙げられ、好ましくは炭酸カルシウムである。これらのカルシウム化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。カルシウム化合物は、粉末状であることが好ましく、平均粒径は、0.10 μm以下、好ましくは、0.05 μm以下の範囲にあるものが適している。平均粒径が0.10 μm以上だと、粒子が大きいので、カルシウム化合物の粒子による潤滑特性の不良となる傾向がある。カルシウム化合物は、純度の高いものが好ましく、98%以上のものが特に好ましい。純度が低いと不純物含有量が多くなり潤滑特性が不良となることがある。本発明のグリース組成物における（c）成分のカルシウム化合物の配合割合は、0.1~2質量%、好ましくは0.3~1.5質量%、特に好ましくは0.

(4)

特開平9-157679

5

6

ロエチレン、モリブデンジチオカーバマイト、モリブデンジチオホスフェートなどの極圧剤；ジフェニルアミン、2,6-ジターシャリーブチル-p-ヒドロキシトルエン、オクチレーテッドジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、4,4'-テトラメチルジアニソジフェニルメタンなどの酸化防止剤；ジノニルナフタレンスルホン酸バリウムなどのバリウムスルホネート、亜硫酸ナトリウム、石鹸スルホネート、ポリオキシエチレンソーヤアミン、ソルビタンモノオレエート、ナフテン酸亜鉛などの防錆剤；ポリメタアクリレートなどの粘度指数向上剤；ベンゾトリアゾールなどの金属不活性剤；硫化油脂やグリコール類；亜鉛DTP（亜鉛ジチオホスフェート）などの摩耗防止剤；各種ポリマーの粘度指数向上剤；流動点降下剤；粘着付与剤；染料；グリセリンなどの各種添加剤を含有させることもできるが、カルシウム化合物と反応をしないものを選択する必要がある。

【0016】なお、本発明のグリース組成物は、種々の方法で製造できるが、一例を挙げると、ジイソシアネートを基油に所定温度で溶解させ、上記組合せのアミンを基油に溶解させたものをゆっくりと添加して反応を進め、70～170℃まで加熱した後、残りの基油を加え、約90℃に冷却した後、カルシウム化合物と上記のような各種の添加剤を添加し、良く攪拌した後に、ミリング（分散）させ、脱気の過程を経て製造される。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により、具体的に説明する。なお、本発明は、これらの例によって、何ら限定されるものではない。実施例および比較例に使用した各成分は、次のものを使用した。

炭酸カルシウム：平均粒径0.03 μ m、純度98%
 ペンタエリスリトールエステル：ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸から得られるエステル、動粘度29mm²/s（40℃）

ポリアルファオレフィン：炭素数10のアルファオレフィンの重合体、動粘度30mm²/s（40℃）

ポリアルキレングリコール：アルキレングリコールとプロピレンオキシドとの縮合物、動粘度30mm²/s（40℃）

また、実施例および比較例において、グリース組成物の

4,4'-ジイソシアネート90gを添加し、50℃にてジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートを溶解させジイソシアネート溶液を得た。次に、ポリアルファオレフィン600gにシクロヘキシルアミン36gとオクチルアミン46.5gを溶解させアミン溶液を得た。ジイソシアネート溶液にアミン溶液をゆっくりと添加して反応を進め、160℃まで加熱した後、残りのポリアルファオレフィン514.5gを添加し、90℃に冷却した後、炭酸カルシウム7.5gとその他の添加剤105gを添加し、良く攪拌した後に、ミリング（分散）させ、脱気の過程を経て、グリース組成物1500gを得た。得られたグリース組成物について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

【0020】実施例2

ペンタエリスリトールエステル70.5gの代わりに100.5g、ポリアルキレングリコールを除き、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート90gの代わりに102g、シクロヘキシルアミン36gの代わりに40.5g、オクチルアミン46.5gの代わりに52.5g、残りのポリアルファオレフィン514.5gの代わりに516g、炭酸カルシウム7.5gの代わりに15g、その他の添加剤105gの代わりに73.5g以外は、実施例1と同じ条件で製造した。得られたグリース組成物について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

【0021】実施例3

ポリアルファオレフィン514.5gの代わりに483g、その他の添加剤105gの代わりに136.5g以外は、実施例1と同じ条件で製造した。得られたグリース組成物について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

【0022】実施例4

ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート90gの代わりに102g、シクロヘキシルアミン36gの代わりに40.5g、オクチルアミン46.5gの代わりに52.5g、残りのポリアルファオレフィン514.5gの代わりに496.5g、その他の添加剤105gの代わりに100.5g以外は、実施例1と同じ条件で製造した。得られたグリース組成物について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

(5)

特開平9-157679

7

8

について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

【0024】比較例2

ペンタエリスリトール70.5gの代わりに100.5g、ポリアルキレングリコールを除き、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート90gの代わりに102g、シクロヘキシルアミン36gの代わりに40.5g、オクチルアミン46.5gの代わりに52.5g、*

*残りのポリアルファオレフィン514.5gの代わりに516g、炭酸カルシウムを除き、その他の添加剤105gの代わりに136.5g以外は、実施例1と同じ条件で製造した。得られたグリース組成物について上記試験を行い、その結果を表1に示した。

【0025】

【表1】

実施例		1	2	3	4		
比較例						1	2
増 潤 剤 質 量 %	ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート	6.0 (1)	6.8 (1)	6.0 (1)	6.8 (1)	6.8 (1)	6.8 (1)
	シクロヘキシルアミン	2.4 (1)	2.7 (1)	2.4 (1)	2.7 (1)	2.7 (1)	2.7 (1)
	オクチルアミン	3.1 (1)	3.5 (1)	3.1 (1)	3.5 (1)	3.5 (1)	3.5 (1)
基 油 質 量 %	ペンタエリスリトールエステル (29mm ² /s 40℃)	4.7	6.7	4.7	4.7	6.7	6.7
	ポリアルファオレフィン (30mm ² /s 40℃)	74.3	74.4	72.2	73.1	71.7	74.4
	ポリアルキレングリコール (30mm ² /s 40℃)	2.0	-	2.0	2.0	-	-
添 加 剤	CaCO ₃ (質量%)	0.5	1.0	0.5	0.5	-	-
	その他の添加剤*1 (質量%)	7.0	4.9	9.1	6.7	9.1	9.1
性 状	低温性能(起動トルク) Nm	1.47	1.08	1.37	1.47	1.08	1.08
	耐フレッチング性 mg	0.1	0.0	0.5	0.2	2.7	1.6

*1：酸化防止剤、錆止め剤、極圧剤、摩耗防止剤
カッコ内の数値は、ジイソシアネートを1とした時のモ
ル比

【0026】

※

※【発明の効果】本発明のグリース組成物は、低温性能も
良く、微振動を伴う剪断安定性が優れており、耐フレ
ッチング性能も優れている。

フロントページの続き